



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 10.02.1967 (P. 118939)

Pierwszeństwo: 16.02.1966 Włochy

Zgłoszenie ogłoszono: 15.03.1973

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1975

Kl. 39b⁴, 27/02

MKP C08f 27/02



Twórcy wynalazku: Roberto Rettore, Giorgio Gatta

Uprawniony z patentu: Montecatini Edison S.p.A., Mediolan (Włochy)

Sposób chlorowania polimerów i/lub kopolimerów chlorku winylu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób chlorowania polimerów i/lub kopolimerów chlorku winylu za pomocą gazowego chloru.

Wiadomo, że niektóre właściwości polimerów lub kopolimerów chlorku winylu, na przykład ich odporność na działanie ciepła oraz właściwości mechaniczne w wysokiej temperaturze można polepszyć drogą odpowiedniego chlorowania spolimerizowanego tworzywa, przy czym poprawa tych właściwości zależy od sposobu prowadzenia procesu chlorowania.

Wiadomo również, że przez chlorowanie polimerów winylowych w roztworze lub w postaci zawiesiny w cieczach organicznych powodujących pęcznienie zwykłego polichlorku winylu, otrzymuje się polimery o większym stopniu schlorowania, ulegające łatwiej działaniu rozpuszczalników niż produkty wyjściowe. Sposoby te mają jednak tę wadę, że zachodzą bardzo powoli, wymagają stosowania wysokiej temperatury reakcji i dają produkty o niedostatecznej odporności na działanie ciepła.

Znane jest również chlorowanie polichlorku winylu w postaci zawiesiny w cieczy organicznej, która nie ma wcale lub ma w niewielkim tylko stopniu zdolność spęczniania polimeru. Ciecz taka może stanowić jedną fazę, jak na przykład chloro-fluorowęglowodory, albo może tworzyć różne fazy, na przykład woda z chloroformem lub wodny roztwór kwasu solnego i chloroformu. Ostatnia z tych

2

metod umożliwia wprawdzie wytwarzanie polimerów o wysokim stopniu schlorowania, odpornych na działanie ciepła, ale wszystkie te sposoby mają tę wadę, że wymagają stosowania dużych ilości czynnika stanowiącego środowisko zawiesiny w stosunku do ilości użytego polimeru, bowiem stosując takie czynniki nie można uzyskać stężenia polimeru w zawiesinie wyższego niż 35%. W związku z tym, po ukończeniu procesu chlorowania trzeba odzyskiwać bardzo duże ilości tego czynnika, co komplikuje proces i zwiększa jego koszty.

Z opisu patentowego Republiki Federalnej Niemiec nr 801304 znany jest również sposób chlorowania polichlorku winylu w postaci stałych cząstek o dużej powierzchni właściwej, to jest o wysokiej porowatości. Wadą tego sposobu jest to, że w celu osiągnięcia dostatecznej prędkości reakcji trzeba proces chlorowania prowadzić w temperaturze 120—200°C.

Sposób według wynalazku nie ma opisanych wyżej wad znanych procesów i umożliwia chlorowanie polimerów i/lub kopolimerów z wysoką wydajnością w niskiej temperaturze, przy czym otrzymuje się produkty schlorowane w wysokim stopniu, a ich odporność na działanie wysokiej temperatury jest większa niż produktu wyjściowego.

Sposobem według wynalazku polimery i/lub kopolimery chlorku winylu chloruje się w środowisku praktycznie bezwodnym, działając na sproszkowany polimer i/lub kopolimer gazowym chlorem

w obecności małych ilości związków nadtlennowych jako aktywatorów lub napromieniowując światłem nadfioletowym. Cechą sposobu według wynalazku jest to, że rozdrobniony polimer i/lub kopolimer chlorku winylu o wielkości cząstek 50—150 mikronów miesza się najpierw z chloroformem, stosując 10—55 części objętościowych chloroformu na 100 części wagowych polimeru, po czym otrzymaną mieszaninę o konsystencji proszku, zawierającą mniej niż 2% wody, chloruje się za pomocą gazowego chloru w temperaturze niższej od tej, w której zachodzi szklista przemiana polimeru, to jest w temperaturze 0°—55°C.

Sposób według wynalazku może być korzystnie stosowany do chlorowania polimerów chlorku winylu, a także kopolimerów chlorku winylu z innymi monomerami, takimi jak octan winylu, chlorek winylidenu, akrylany, metakrylany, fumarany itp., jak również mieszanin polimerów lub polimerów szczepionych i kopolimerów chlorku winylu.

W przypadku polichlorku winylu korzystnie stosuje się homopolimer otrzymany w znany sposób na drodze polimeryzacji w zawiesinie wodnej, którego ciężar cząsteczkowy oznaczony na podstawie lepkości roztworu zawierającego 0,4 g polimeru w 100 ml cykloheksanonu w temperaturze 25°C wynosi 0,30—0,75, korzystnie 0,40—0,60 i którego wielkość cząsteczek wynosi 150—50 mikronów. Szczególnie korzystnie stosuje się homopolimery chlorku winylu o rozdrobnieniu, które określone metodą sitową według normy E 11-61 Amerykańskiego Towarzystwa Badania Materiałów wynosi:

Sito o liczbie otworów na 6,45 cm ²	Pozostałość w procentach wagowych
40	0
60	0
80	0
100	0
140	40
200	40
200	przechodzi przez sito 20

Polimery te zawierają około 56,4% wagowych związanego chloru, ich ciężar właściwy wynosi około 1,4 g/ml, temperatura szklistej przemiany drugiego rzędu wynosi 75—85°C, temperatura mięknięcia według Vicat'a (próba w oleju, 5 kg, penetracja 1 mm) wynosi około 85—90°C, a ich przeciętna porowatość, wyrażona jako objętość porów, wynosi 0,2—0,4 ml/g, przy przeciętnej średnicy porów 0,30—0,60 mikrona.

Do wstępnego traktowania spolimeryzowanych produktów wyjściowych przed procesem właściwego chlorowania w procesie prowadzonym sposobem według wynalazku stosuje się chloroform.

Ilości chloroformu, który ma być zaabsorbowany przez polimer i/lub kopolimer chlorku winylu ma w procesie według wynalazku decydujące znaczenie dla zapewnienia optymalnego przebiegu reakcji chlorowania i osiągnięcia chlorowanego produktu o żądanych właściwościach. Ilość ta zależy od ro-

dzażu użytego polimeru, to jest od jego rozdrobnienia, porowatości. Stwierdzono, że przy innych warunkach takich samych, zbyt mała ilość chloroformu powoduje zbyt małą prędkość reakcji i produkt chlorowania nie jest odporny na działanie ciepła. Podobnie też za dużą ilość chloroformu powoduje zbyt duże spęcznienie polimeru tak, że otrzymany produkt traci swą normalną skłonność do płynięcia. W takim przypadku masa przyczepia się do ścian naczynia i proces chlorowania przebiega nierównomiernie. Poza tym w takim przypadku nie można uzyskać ponownie polimeru w postaci proszku.

Stwierdzono, że najlepsze wyniki uzyskuje się sposobem według wynalazku stosując na 100 części wagowych spolimeryzowanego materiału 10—55, a korzystnie 40—55 części objętościowych chloroformu. Stosunek części wagowych do części objętościowych jest taki, jak 1 g do 1 ml.

Sproszkowaną mieszaninę polimeru w postaci proszku z chloroformem wytwarza się w procesie prowadzonym sposobem według wynalazku powodując absorbowanie chloroformu przez polimer, korzystnie w temperaturze pokojowej. Wskazane jest prowadzić proces w urządzeniu podobnym do stosowanego normalnie do wytwarzania mieszanin chlorku poliwinylu z plastifikatorami.

Proces według wynalazku korzystnie jest prowadzić w całkowitym odizolowaniu od wilgoci, aczkolwiek obecność bardzo małych ilości wody zarówno w polimerze, jak i w chloroalkanie, jest dopuszczalna. Całkowita zawartość wody w mieszaninie reakcyjnej powinna być mniejsza niż 2% w stosunku wagowym.

W procesie według wynalazku chlorowanie prowadzi się w sposób znany i stosowany przy chlorowaniu substancji organicznych. Korzystnie jest stosować suchy chlor gazowy, a reakcję można przyspieszać znanymi sposobami, przy użyciu zarówno środków fizycznych jak i chemicznych. Wskazane jest prowadzić proces chlorowania przy użyciu fotochemicznie czynnego promieniowania świetlnego lub w obecności małych ilości substancji, które mają zdolność tworzenia rodników. Oprócz znanych katalizatorów rodnikowych, takich jak na przykład azodwizobutyronitryl, nadtlenek laurylu, nadtlenek benzoilu itp., według wynalazku można też stosować związki o charakterze nadtlenników o wysokiej stałej rozkładu (krótki czas rozkładu w temperaturze stosowanej przy procesie chlorowania według wynalazku), na przykład ester III-rzęd.-butylowy kwasu nadlenotrójmetylooctowego, nadlenodwuwęglan dwuizopropylu i inne podobne związki.

W procesie według wynalazku prędkość chlorowania jest względnie wysoka i przy tym samym natężeniu światła lub ilości katalizatora oraz stężeniu gazowego chloru reguluje się zmieniając ilość chloroformu. Czas reakcji reguluje się tak, aby otrzymać produkt o żądanej zawartości związanego chloru.

Proces chlorowania sposobem według wynalazku korzystnie jest prowadzić w naczyniu reakcyjnym, które umożliwia przede wszystkim dokładne mieszanie polimeru z chloroformem, a następnie po-

zwala na ciągle wprowadzanie gazowego chloru, z równoczesnym usuwaniem chlorowodoru powstającego w czasie reakcji. Proces przyspiesza się za pomocą odpowiednich lamp o promieniowaniu czynnym fotochemicznie, zwłaszcza o długości fal 350—450 milimikronów. Przy użyciu katalizatorów rodnikowych jako przyspieszaczy można je rozpuszczać w chloroformie przed traktowaniem nim polimeru lub można je dodawać w sposób ciągły podczas chlorowania w postaci stężonego roztworu w odpowiednim rozpuszczalniku. Chloroform usuwa się następnie przez destylację zwykłą lub pod zmniejszonym ciśnieniem albo w strumieniu azotu.

Pod koniec procesu chlorowania usuwa się nadmiar chloru i chlorowodoru przetłaczając przez mieszaninę o konsystencji proszku strumień azotu. Otrzymany sproszkowany polimer traktuje się następnie wodnym roztworem kwaśnego węglanu sodowego w celu usunięcia pozostałych śladów kwasu, po czym przesącza się i ewentualnie przemycza polimer rozpuszczalnikami, takim jak metanol, w celu usunięcia śladów chloroformu.

Polimery i/lub kopolimery chlorku winylu otrzymane sposobem według wynalazku cechuje równomiernie dobra odporność na działanie ciepła, lepsza niż materiału wyjściowego. Określenie „odporność na działanie ciepła” oznacza właściwości ustalone dwiema niżej podanymi metodami.

a) Metodą D-793-49 Amerykańskiego Towarzystwa Badania Materiałów określa się ilość HCl, jaka wywiązuje się z 1 g polimeru ogrzewanego w prądzie azotu do temperatury 180° w ciągu czasu nie krótszego niż 60 minut, po czym oznacza się graficznie spadek ilości HCl jako funkcję czasu ogrzewania. Spadek ten, wyrażony w godzinach do potęgi -1, nazywa się „stałą odchlorowodornienia” (D.H.C.), przy czym stała ta jest tym niższa, im większa jest trwałość polimeru.

b) Oznacza się czas, po upływie którego polimer nabiera barwy „musztardowej” oraz czas, po upływie którego barwa polimeru staje się „bursztynowa”. Próbkę tę przeprowadza się z próbką sproszkowanego, niestabilizowanego polimeru w specjalnych naczyniach aluminiowych w piecu o temperaturze 190°C, przez który przepływa powietrze.

Na skutek procesu chlorowania prowadzonego sposobem według wynalazku, przy wprowadzaniu chloru do mieszaniny polimeru i/lub kopolimeru chlorku winylu, wiele cech wyjściowego materiału ulega zmianie. Stwierdzono, że w miarę wzrostu ilości chloru wprowadzonej do mieszaniny wzrasta ciężar właściwy, temperatura szklistej przemiany i temperatura mięknięcia według Vicat'a. Polimery chlorku winylu zawierające 68,2% wagowych chemicznie związanego kwasu mają ciężar właściwy 1,570 g/ml i temperaturę szklistej przemiany 140°C. Ich odporność na działanie ciepła, to jest stała odchlorowodornienia określona w wyżej opisany sposób, w przypadku chlorowanego produktu zawierającego 68,2% wagowych związanego chloru, wynosi $0,280 \times 10^{-3}$, podczas gdy od-

porność produktu przed chlorowaniem wynosi $1,620 \times 10^{-3}$.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że przy chlorowaniu sposobem według wynalazku ciężar cząsteczkowy, oznaczony przez ustalanie lepkości, nie ulega istotnym zmianom i po chlorowaniu równa się praktycznie biorąc ciężarowi cząsteczkowemu produktu wyjściowego. Przeciętne wymiary cząstek chlorowanego polimeru oraz rozmieszczenie cząstek są takie, jak w produkcie wyjściowym. Polimery i/lub kopolimery chlorku winylu mogą być według wynalazku przerabiane w urządzeniach stosowanych do przerobu normalnych polimerów i kopolimerów nie poddawanych dodatkowemu chlorowaniu.

Przykładowo, w celu wytworzenia sztywnego arkusza winylowego w mieszalniku walcowym, przy przerobie dodatkowo chlorowanego chlorku winylu o zawartości chloru 56,7—70% wagowych, korzystnie stosuje się temperaturę 180—220°C.

Chlorowane polimery, wytworzone sposobem według wynalazku mogą być zmiekczone tak samo, jak zwykłe polimery i kopolimery winylowe, nawet jeśli zwykłe zmiekczacze są często mniej aktywne w stosunku do polimerów poddawanych dodatkowemu chlorowaniu w porównaniu z polimerami nie chlorowanymi dodatkowo.

Zestawy do formowania oparte na spolimeryzowanych materiałach otrzymanych sposobem według wynalazku, można wytwarzać przez mieszanie tych materiałów ze znanymi dodatkami, jak wypełniacze, utrwalacze, zmiekczacze, barwniki, pigmenty, środki smarne i rozluźniające, które stosuje się do zwykłego chlorku poliwinylu.

Sposób według wynalazku jest wyjaśniony w niżej podanych przykładach, przy czym w przykładach VIII i IX uwidoczniło się właściwości produktu otrzymanego sposobem według wynalazku w porównaniu z właściwościami produktów otrzymanych znanymi sposobami.

Przykład I. Próbkę Sicon 548 FM, stanowiącą polichlorek winylu o wysokiej porowatości, wytworzony metodą zawieszinową firmy Societa Edison, Azienda Chimica — Milano, mający następujące cechy:

lepkość właściwą w temperaturze 25°C 0,467
porowatość cząstek:

a) średnia objętość porów 0,27 ml/g

b) przeciętna średnica porów 0,48 mikrona

wielkość cząstek, mierzona jako pozostałość w procentach wagowych według skali sitowej wynosi:

	sito	pozostałość na sicie w %
	40 mesh	0
	60 mesh	0
	80 mesh	0
	100 mesh	0
	140 mesh	41
	200 mesh	40
	> 200 mesh	19
ciężar właściwy		1,40—1,41 g/ml
chlor (metodą Schoeniger'a)		56,4%
wartość odchlorowodornienia K stała w temperaturze 180°C w azocie		
w ciągu godzin ⁻¹		$1,620 \cdot 10^{-3}$

technologiczna odporność na działanie ciepła w temperaturze 190°C — „barwa musztardowa” po upływie 30 minut technologiczna odporność na działanie ciepła w temperaturze 190°C — „barwa bursztynowa” po upływie 100 minut temperatura przemiany szklistej druzgiego rzędu Tg = 81°C temperatura mięknięcia według Vicat'a 87°C

poddano chlorowaniu w urządzeniu, składającym się z części wirującej i części nieruchomej. Część wirującą stanowi kolba reakcyjna (stosowano dwie kolby o pojemności 2 oraz 20 litrów), o osi obrotu nachylonej pod kątem 5° do poziomu. Kolbę o pojemności 2 litry obracano za pomocą elektrycznego silnika z prędkością 78 obrotów/minutę, a kolbę o pojemności 20 litrów z prędkością 19 obrotów/minutę. Część nieruchoma urządzenia, połączona z częścią wirującą za pomocą kulistego, całkowicie szczelnego złącza, składała się z zespołu przewodów doprowadzających chlor, szeregu chłodziń przystosowanych do skraplania par chloroformu i zawracania ich oraz z wycechowanego cylindra, działającego jako zbiornik rezerwowy chloroformu lub jako zbiornik roztworu katalizatora. Nadmiar chloru i chlorowodoru powstającego podczas reakcji pochłaniano w absorberze w roztworze wodorotlenku sodowego.

Kolbę o pojemności 2 litry przepłukano na początku procesu azotem, po czym umieszczono w niej w sposób wyżej opisany 200 g polichloroku winylu w postaci proszku. Uruchomiono mieszanie i w temperaturze 23°C wprowadzano powoli 80 ml chloroformu, to jest 40 części objętościowych na 100 części wagowych polimeru. Po zakończeniu wprowadzania chloroformu utrzymywano ruch wiru kolby jeszcze w ciągu 70 minut, a następnie wprowadzano bezwodny chlor, poddając go reakcji ze sproszkowaną masą w obecności fotochemicznie czynnego światła z lampy Wood'a o mocy 125 W. Proces chlorowania prowadzono w temperaturze 30°C w ciągu 3 godzin, po czym zatrzymano dopływ chloru, wyłączono lampę i wydobyto z kolby polichlorek winylu dodatkowo schlorowany. Produkt ten miał następujące właściwości: lepkość właściwa w temperaturze 25°C 0,463 zawartość chloru 65% wielkość cząstek, mierzona jako pozostałość w procentach wagowych według skali sitowej, wynosząca:

sito	pozostałość na sicie w %
40 mesz	0
60 mesz	0
80 mesz	0
100 mesz	1
140 mesz	52
200 mesz	35
> 200 mesz	12
ciężar właściwy 20°/20°C	1,535 g/ml
temperatura mięknięcia według Vicat'a	128°C
odporność na działanie ciepła, to jest wartość stałej D.H.C. 0,375.10 ⁻³ godzinę ⁻¹	

technologiczna odporność na działanie ciepła w temperaturze 190°C

— „barwa musztardowa” po upływie 60 minut

technologiczna odporność na działanie ciepła w temperaturze 190°C — „barwa bursztynowa” po upływie 140 minut

10 Przykład II. Proces prowadzono w urządzeniu opisanym w przykładzie I i stosując polichlorek winylu tego samego typu, co opisany w przykładzie I. Prowadząc proces w sposób podany w przykładzie I w ciągu 2 oraz 4 godzin, otrzymano dwa rodzaje chlorowanego polichloroku winylu, których właściwości podane są poniżej:

	czas reakcji	
	2 godziny	4 godziny
20 lepkość właściwa w temperaturze 25°C	0,468	0,465
zawartość chloru	64%	68,2%
ciężar właściwy 20°/20°C w g/ml	1,52	1,57
25 temperatura mięknięcia według Vicat'a	122°C	146°C
stała odchlorowodornienia D.H.C. w temperaturze 180° godzinę ⁻¹	0,480.10 ⁻³	0,280.10 ⁻³
temperatura przemiany szklistej Tg	108°C	140°C
30 odporność na działanie ciepła „barwa musztardowa” w 190°C	50 minut	90 minut
35 odporność na działanie ciepła „barwa bursztynowa” w 190°C	120 minut	ponad 140 minut

Wyniki te dowodzą, że przedłużenie czasu trwania reakcji chlorowania powoduje wzrost zawartości związanego chloru w produkcie, a równocześnie znaczny wzrost odporności na działanie ciepła i wzrost temperatury mięknięcia według Vicat'a.

40 Przykład III. Proces prowadzono jak w przykładzie I, stosując polichlorek winylu również taki, jak w przykładzie I. Reakcję prowadzono przy różnych stosunkach polichloroku winylu do chloroformu, toteż potrzebne były różne czasy, aby otrzymać suche, sproszkowane mieszaniny polimeru i chloroformu. Warunki procesu podano w tablicy 1.

Tablica 1

Próba	A	B	C	D
55 Sicon 548 FM — ilość w gramach	200	200	200	200
ilość chloroformu w ml	0	10	55	85
60 czas niezbędny do otrzymania suchej mieszaniny (minut)	—	10	50	70
czas chlorowania (godzin)	4	4	4	4
temperatura chlorowania (°C)	26	28	25	25

Właściwości otrzymanych chlorowanych polimerów podano w tablicy 2.

Tablica 2

Próba	A	B	C	D
zawartość chloru	59%	61,7%	63,5%	67,2%
lepkość właściwa	0,441	0,450	0,460	0,465
ciężar właściwy 20°/20°C g/ml	1,455	1,490	1,510	1,560
Tg w °C (przemiana szklista)	88	93	101	131
temperatura mięknięcia według Vicat'a (°C)	95	103	116	140
odporność na działanie ciepła — stała K odchlorowodornienia (180°C) godzin ⁻¹	1,330.10 ⁻³	1,030.10 ⁻³	0,680.10 ⁻³	0,370.10 ⁻³
technologiczna odporność na działanie ciepła (190°C) „barwa musztardowa”	15 minut	30 minut	40 minut	70 minut
„barwa bursztynowa”	80 minut	100 minut	110 minut	140 minut

Z wyników tych widać, że zwiększenie ilości chloroformu, przy pozostałych warunkach niezmiennych, powoduje znaczny wzrost prędkości chlorowania, to jest prędkości wiązania chloru, dodając produkty o większej wytrzymałości i odporności na działanie ciepła.

Przykład IV. Proces prowadzono w naczyniu reakcyjnym o pojemności 20 litrów, dokonując prób w różnych warunkach i przy różnym stosunku reagentów. W pierwszej próbie (E) 1000 g sproszkowanego polichloroku winylu Sicon 548 FM mieszano z 400 ml chloroformu w temperaturze 23°C w ciągu 3 godzin, otrzymując suchą, sproszkowaną masę. Następnie prowadzono chlorowanie w sposób znany, przy użyciu ultrafioletowej lampy rtęciowej wysokociśnieniowej. Chlorowano w ciągu 4 godzin w średniej temperaturze 18°C.

Drugą próbę (F) prowadzono w takich warunkach jak poprzednią, ale czas reakcji wynosił 6 godzin. Wyniki obu prób podano w tablicy 3.

Tablica 3

Próba	E	F
ciężar właściwy 20/20° g/ml	1,510	1,555
zawartość chloru	63,3%	67%
lepkość właściwa	0,467	0,462
porowatość: objętość porów ml/g	0,16	0,15
średnica porów w mikronach	0,70	0,70
temperatura mięknięcia według Vicat'a w °C	118	142
temperatura przemiany szklistej w °C	102	130
odporność na działanie ciepła: stała K odchlorowodornienia w temperaturze 180°C (w godzinach ⁻¹)	0,460.10 ⁻³	0,200.10 ⁻³
technologiczna odporność na działanie ciepła:		
„barwa musztardowa”	50 minut	90 minut
„barwa bursztynowa”	ponad 140 minut	ponad 140 minut

Przykład V. Próby prowadzono w sposób opisany w przykładzie I, stosując naczynie o pojemności 2 litry i zastępując katalizator fotochemiczny katalizatorami nadtlenkowymi. Wykonano szereg prób w różnych warunkach z różnymi katalizatorami nadtlenkowymi i stosując różne temperatury reakcji.

W pierwszej próbie (G) w kolbie umieszczono 300 g Sicon 548 FM w postaci proszku i 120 ml chloroformu, w którym rozpuszczono 3 g nadle-
notrójmetylooctanu III-rzęd.-butylu. Składniki te mieszano w ciągu 85 minut, otrzymując zupełnie suchy proszek. Proces chlorowania prowadzono w sposób wyżej opisany w ciągu 4 godzin, w temperaturze 45°C, otrzymując produkt, którego właściwości są podane w tablicy 4.

W drugiej próbie (H) postępowano jak w próbie poprzedniej, ale stosując jako katalizator 3 g nad-tlenodwuwęglanu dwuizopropylu w roztworze w chloroformie. Chlorowanie prowadzono w ciągu 4 godzin w temperaturze 536°C. Właściwości chlorowanego produktu podano również w tablicy 4.

Tablica 4

Próba	G	H
ciężar właściwy g/ml 20/20°C	1,535	1,560
zawartość chloru	65,2%	67,3%
lepkość właściwa	0,460	0,466
porowatość: objętość porów ml/g	0,11	0,11
średnica porów w mikronach	0,66	0,70
temperatura mięknięcia według Vicat'a	127°C	143°C
temperatura przemiany szklistej	111°C	131°C
odporność na działanie ciepła: stała K odchlorowodornienia w temperaturze 180°C w godzinach ⁻¹	0,490	0,450
technologiczna odporność na działanie ciepła:		
„barwa musztardowa”	40 minut	50 minut
„barwa bursztynowa”	140 minut	ponad 140 minut

Przykład VI. Próbkę kopolimeru chlorku winylu i octanu winylu Sicron 945, zawierającą 5% wagowych chemicznie związanego octanu winylu i przygotowaną metodą zawiesinową oraz mającą następujące właściwości:

lepkość właściwa w temperaturze 25°C 0,495
ciężar właściwy 20/20°C g/ml 1,398
zawartość chloru 55,2%
wielkość cząstek mierzona jako pozostałość na sicie w % wagowych:

sito	pozostałość w %
40 mesz	0
60 mesz	0
80 mesz	1
100 mesz	2
140 mesz	40
200 mesz	25
> 200 mesz	32

temperatura mięknięcia według Vicat'a 85°C
temperatura przemiany szklistej Tg 78°C
odporność na działanie ciepła:
stała K odchlorowodorowania w temperaturze 180°C w godzinach⁻¹ 1,460.10⁻³
technologiczna odporność na działanie ciepła w temperaturze 190°C
„barwa musztardowa” 25
„barwa bursztynowa” 50

chlorowano w sposób opisany w przykładzie I w naczyniu o pojemności 20 litrów, zmieszawszy 1000 g kopolimeru z 400 ml chloroformu, wprowadzając bezwodny chlor gazowy w temperaturze 20°C w ciągu 4 godzin. Reakcję katalizowano naświetlając ultrafioletową lampą rtęciową wysokiego ciśnienia o mocy 70 W. Chlorowany produkt miał następujące właściwości:

lepkość właściwa w temperaturze 25°C 0,455
ciężar właściwy 20/20°C g/ml 1,540
zawartość chloru 63,0%
wielkość cząstek mierzona jako pozostałość na sicie w % wagowych

sito	pozostałość na sicie w %
40 mesz	0
60 mesz	0
80 mesz	4
100 mesz	5
140 mesz	48
200 mesz	22
> 200 mesz	21

temperatura mięknięcia według Vicat'a 110°C
temperatura przemiany szklistej Tg 100°C
odporność na działanie ciepła:
stała K odchlorowodorowania w temperaturze 180°C w godzinach⁻¹ 0,450
technologiczna odporność na działanie ciepła w temperaturze 190°C:
„barwa musztardowa” po upływie 40 minut
„barwa bursztynowa” po upływie 110 minut

Jak widać, również przez chlorowanie kopolimeru chlorku winylu i octanu winylu można uzyskać polepszenie odporności na działanie ciepła.

Przykład VII. Stosując metodę opisaną w

poprzednich przykładach chlorowano próbkę kopolimeru propylenu i chlorku winylu, zawierającą około 4% chemicznie związanego propylenu. Jako materiał wyjściowy użyto 1200 g polimeru w 400 ml chloroformu. Temperatura reakcji wynosiła 20°C, czas trwania procesu 4 godziny i do aktywacji użyto lampę opisaną w przykładzie VI. Właściwości kopolimeru przed chlorowaniem i po chlorowaniu są zestawione w tablicy 5.

Tablica 5

Właściwości	Kopolimer przed chlorowaniem	Kopolimer chlorowany
lepkość właściwa w temperaturze 25°C	0,345	0,327
ciężar właściwy 20/20°C g/ml	1,387	1,523
zawartość chloru	55,3%	63,8%
wielkość cząstek mierzona jako pozostałość na sicie w %		
sito 40 mesz	0	0
sito 60 mesz	0	0
sito 80 mesz	9	18
sito 100 mesz	18	27
sito 140 mesz	59	50
sito 200 mesz	10	4
sito > 200 mesz	4	1
temperatura mięknięcia według Vicat'a	83°C	117°C
temperatura szklistej przemiany Tg	74°C	106°C
odporność na działanie ciepła: stała odchlorowodorowania w temperaturze 180°C	1,430	0,510
technologiczna odporność na działanie ciepła: „barwa musztardowa” w temperaturze 190°C	10 minut	30 minut
„barwa bursztynowa” w temperaturze 190°C	40 minut	70 minut

Wyniki te dowodzą, że przez chlorowanie kopolimeru chlorku winylu i propylenu uzyskuje się poprawę trwałości i odporności na działanie ciepła.

Przykład VIII. Próbkę polichlorku winylu chlorowano w znany sposób w wodnym środowisku o następującym składzie:

polichlorek winylu	100 g
chloroform	47,5 ml
woda	173 ml
kwasy solny 37%	200 ml

Reakcję prowadzono w temperaturze 58°C w ciągu 290 minut, naświetlając promieniowaniem nadfioletowym z lampy o mocy 70 W. Chlorowany polimer wyosobniono i oczyszczono znanymi sposobami. W tablicy 6 podano właściwości produktu wyjściowego i produktu otrzymanego.

Tablica 6

Właściwości	Polimer przed chlorowaniem	Polimer po chlorowaniu
lepkość właściwa w temperaturze 25°C	0,495	0,540
objętość porów ml/g	0,36	0,23
średnica porów w mikronach	0,39	0,56
wielkość cząstek, jako pozostałość na sicie w % wagowych		
40 mesz	0	0
60 mesz	0	6,5
80 mesz	0,5	30
100 mesz	0,5	2,5
140 mesz	21	10
200 mesz	69	40,5
> 200 mesz	9	1,5
temperatura mięknięcia według Vicat'a	87	138
ciężar właściwy 20/20°C g/ml	1,403	1,565
zawartość chloru w % metodą Schöniger'a	56,4	67,7
stała odchlorowodorowania DHC, godzina ⁻¹	1,380.10 ⁻³	0,270.10 ⁻³
„barwa musztardowa” po upływie minut	30	90
„barwa bursztynowa” po upływie minut	100	140

Przykład IX. Dwie próbki polichloroku winylu o identycznym składzie poddawano procesowi chlorowania, przy czym jedną próbkę (próba 2) chlorowano w znany sposób metodą mieszania na sucho, a drugą (próba 3) chlorowano sposobem według wynalazku. Chlorowanie na sucho prowadzo-

no w urządzeniu składającym się z części obracającej się, mającej postać szklanego reaktora o osi obrotu nachylonej do poziomu pod kątem 8°. Reaktor ten, o pojemności 20 litrów wykazywał 38 obrotów/minutę i był częściowo zanurzony w kąpieli wodnej o temperaturze regulowanej za pomocą termostatu. Prostopadle do osi reaktora umieszczono paraboloid z lampą nadfioletową. Nie ruchoma część urządzenia, połączona z częścią ruchomą za pomocą kulowego złącza, składała się z przewodów doprowadzających chlor i chloroform, skraplacza i urządzeń do odzyskiwania chloroformu i czterochloru węgla. Chlorowane polimery wyosobniano i oczyszczano w znany sposób. Skład produktu wyjściowego i warunki procesu podano w tablicy 7, a właściwości produktu wyjściowego i produktów chlorowanych podano w tablicy 8.

Tablica 7

Składniki i warunki procesu	Próba 2	Próba 3
Ilość polichloroku winylu (g)	100	100
Ilość chloroformu (ml)	—	40
Czas napężniania (minuty)	—	70
Temperatura napężniania (°C)	—	23
Czas trwania chlorowania (godziny)	4	4
Temperatura podczas chlorowania (°C)	25	25

Porównując wyniki procesu prowadzonego sposobem według wynalazku (próba 3) z wynikami procesu prowadzonego również z użyciem chloroformu, lecz sposobem znanym, w środowisku wodnym (przykład VIII), należy stwierdzić, że stosując sposób według wynalazku można reakcję prowadzić z większą prędkością i uzyskać taki sam stopień

Tablica 8

Właściwości produktów	Produkt wyjściowy	Polimer chlorowany	
		Próba 2	Próba 3
lepkość właściwa w temperaturze 25°C	0,467	0,455	0,445
objętość porów ml/g	0,27	0,26	0,19
średnica porów w mikronach	0,48	0,53	0,65
wielkość cząstek, jako pozostałość na sicie w %			
40 mesz	0	0	0
60 mesz	0	0	0
80 mesz	0	0	0
100 mesz	0	0	0
140 mesz	41	43	52
200 mesz	40	42	34
> 200 mesz	19	15	14
temperatura mięknięcia według Vicat'a	87	95	136
ciężar właściwy 20/20°C g/ml	1,405	1,455	1,560
zawartość chloru w % wagowych	56,4	59,0	67,2
stała odchlorowodorowania DHC, godzina ⁻¹	1,620.10 ⁻³	1,330.10 ⁻³	0,370.10 ⁻³
barwa musztardowa po upływie minut	30	15	70
barwa bursztynowa po upływie minut	100	80	140

schlorowania stosując niższą temperaturę i taki sam czas trwania reakcji, albo uzyskać taki sam stopień schlorowania w takiej samej temperaturze, lecz w czasie krótszym niż przy stosowaniu procesu znanego. Sposobem według wynalazku można także uzyskać wyższy stopień schlorowania w ciągu takiego samego czasu i w takiej samej temperaturze jak w procesie prowadzonym znanym sposobem. Porównanie wyników procesu prowadzonego sposobem według wynalazku z wynikami procesu prowadzonego w sposób znany, metodą mieszania na sucho (próba 2), świadczy o tym, że sposobem według wynalazku można proces chlorowania prowadzić z większą prędkością i otrzymywać produkt o lepszej odporności na działanie ciepła (DHC, barwa musztardowa i barwa bursztynowa) oraz o wyższej temperaturze mięknienia.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób chlorowania polimerów i/lub kopolimerów chlorku winylu w środowisku praktycznie biorąc bezwodnym, przez działanie na sproszkowany polimer i/lub kopolimer gazowym chlorem w obecności małych ilości związku nadtlennego jako aktywatora lub napromieniowując światłem nadfioletowym, **znamienny tym**, że rozdrobniony polimer i/lub kopolimer chlorku winylu o wielkości cząstek 50—150 mikronów miesza się najpierw z chloroformem, stosując 10—55 części objętościowych chloroformu na 100 części wagowych polimeru, przy czym stosunek części wagowych do części objętościowych jest taki jak 1 g do 1 ml, po czym otrzymaną mieszaninę o konsystencji proszku, zawierającą mniej niż 2% wagowych wody, chloruje się gazowym chlorem w temperaturze 0°—55°C.